

PRIORITY DOCUMENT



Bescheinigung

REC'D	01 OCT 1998
WIPO	PCT

Die L. BRÜGGEMANN KG in Heilbronn/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Sulfinssäurederivate und deren Herstellung und Verwendung"

am 2. Oktober 1997 beim Deutschen Patentamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig die Symbole C 07 C, C 07 B und D 06 L der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 20. Juli 1998
Der Präsident des Deutschen Patentamts
Im Auftrag

Ebert

Patentzeichen: 197 43 759.1

Reitstötter, Kinzebach & Partner,
Postfach 86 06 49, D-81633 München

Dr. Werner Kinzebach*
Dr. Peter Riedl*
Dr. Georg Schweiger*
Dr. J.Uwe Müller
Prof. Dr.Dr.J. Reitstötter (1982)
Dr. Wolfram Bunte (1976)
* Zugelassene Vertreter beim
Europäischen Patentamt
European Patent Attorneys
Telefon: (089) 99 83 97-0
Telefax: (089) 98 73 04 (Gr. III)
Sternwartstr. 4, D-81679 München

München, 2. Oktober 1997

Unsere Akte: M/38212

Our Ref:

L. BRÜGGEMANN KG
Salzstrasse 123-131
D-74076 Heilbronn

Sulfinsäurederivate und deren Herstellung und Verwendung

MÜNCHEN

LUDWIGSHAFEN

Sternwartstraße 4
D-81679 München
Ludwigsplatz 4
D-67059 Ludwigshafen

Telefon (089) 998397-0
Telefax (089) 987304
Telefon (0621) 59139-0
Telefax (0621) 628441

M 05 09 98

Sulfinsäurederivate und deren Herstellung und Verwendung

- 5 Die Erfindung betrifft Sulfinsäurederivate und deren Herstellung und Verwendungen in verschiedenen Einsatzgebieten.

10 Bekanntlich handelt es sich bei der Sulfinsäure, H_2SO_2 , um eines der stärksten bekannten Reduktionsmittel. Die freie Sulfinsäure ist nicht stabil. Dementsprechend kommt sie nur in Form ihrer stabilen und entsprechend handhabbaren Derivate in den Handel.

Bis heute haben folgende Sulfinsäurederivate wirtschaftliche Bedeutung erlangt:

- 15
1. Natriumdithionit (Faserbleiche in der Papierherstellung, Küpfenfärbung und Textilbleiche, Mineralbleiche, Schwermetallreduktion in Industrieabwässern)
 - 20 2. Natriumformaldehydsulfoxylat-Dihydrat (Textilätzdruck, Textilbleiche, Redox-Cokatalysator in der Emulsionspolymerisation, Schwermetallreduktion, Pharmazie)
 3. Formamidinsulfinsäure (Faserbleiche in der Papierherstellung, Textilbleiche)
 - 25 4. Zinkformaldehydsulfoxylat (Textildruck und Textilbleiche)

Alle oben genannten Sulfinsäurederivate werden in Form wässriger Lösungen oder Dispersionen angewandt. In wässrigen Medien sind das Natriumdithionit und das Alkaliformamidinsulfinat - die freie Formamidinsulfinsäure ist sehr schlecht wasserlöslich und besitzt in ihrer Säureform nur eine sehr geringe Reduktionswirkung - nur kurzzeitig stabil. 30 Dafür zeigen sie bereits bei Raumtemperatur ein hervorragendes Reduktionsvermögen bzw. eine hervorragende Bleichwirkung auf Faserstoffe. Wässrige Zubereitungen des Natriumformaldehydsulfoxylates und des Zinkformaldehydsulfoxylates sind bei Raumtemperatur monatelang stabil. Dafür entfalten beide Formaldehydsulfoxylate ihre eigentliche Reduktionswirkung erst bei Temperaturen oberhalb 90° Celsius. In stark alkalischen oder sauren Medien oder in Gegenwart entsprechend starker Oxidationsmittel reduzieren beide Formaldehydsulfoxylate natürlich auch bei niedrigeren Temperaturen als 90°C. Diese besondere Eigenschaft der Formaldehydsulfoxylate, nämlich bei Temperaturen zwischen 40 5°C und 90°C eine sehr gleichmäßige und gut kontrollierbare Reduktionswirkung zu entfalten, macht man sich in der radikalisch initiierten Emulsionspolymerisation zu Nutze. Dabei werden die Formaldehydsulfoxylate in verschiedenen Emulsionspolymerisationssystemen eingesetzt. Im Fall der Kalt-SBR (Styrol-Butadien-Kautschuk)-Erzeugung wird 45 die Polymerisation mit organischen Peroxiden initiiert. Bei der niedrigen Polymerisationstemperatur von ca. 5°C zerfallen die organischen

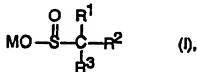
11.08.09.99

Peroxide jedoch nicht in die benötigten Radikale. Die Peroxidspaltung muß durch katalytische Mengen von Eisen (II) salzen eingeleitet werden. Das Eisen in der Oxidationsstufe zwei wird dabei in die Oxidationsstufe drei überführt, in welcher es für die Peroxidspaltung nicht mehr geeignet ist. Mit Hilfe des Formaldehydsulfoxylates werden die Eisen (III)-Ionen wieder zu Eisen (II)-Ionen reduziert - die Peroxidspaltung und die Radikalinitiiierung laufen weiter. In anderen Emulsionspolymerisationssystemen werden Peroxidverbindungen, wie Wasserstoffperoxid oder Peroxodisulfat, als Radikalbildner verwendet. Um die Radikalbildungsrate zu erhöhen, setzt man wiederum Reduktionsmittel ein. Als Beispiel seien genannt Formaldehydsulfoxylate, Bisulfite, Ascorbinsäure, Isoascorbinsäure und Natriumerythrobat. Die Formaldehydsulfoxylate, insbesondere das Natriumformaldehydsulfoxylat, haben sich als besonders effektive und preisgünstige Reduktionsmittel bewährt. Während des Reduktionsvorganges spalten die Formaldehydsulfoxylate jedoch Formaldehyd ab. Kunststoffe oder Polymerdispersionen, die keinen Formaldehyd enthalten dürfen, werden entweder mit Bisulfiten, Ascorbinsäure, Isoascorbinsäure oder Natriumerythrobat polymerisiert. Da es sich bei den formaldehydfreien Reduktionsmitteln um schwächere Reduktionsmittel handelt, muß man im Vergleich zu Formaldehydsulfoxylaten den Nachteil der unvollständigeren Polymerisation in Kauf nehmen. Außerdem führt der Einsatz der Ascorbinsäure, Isoascorbinsäure und des Natriumerythrobrates zu einer unerwünschten Vergilbung des Polymerisates.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Sulfinsäurederivate zur Verfügung zu stellen, deren chemische Eigenschaften möglichst ähnlich denen der Formaldehydsulfoxylate sind, die aber während und nach der Anwendung kein Formaldehyd abspalten.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe gelöst wird durch Sulfinsäurederivate der unten näher bezeichneten Art.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Sulfinsäureverbindungen der allgemeinen Formel (I):



worin

M für ein Wasserstoffatom, ein Ammoniumion, ein einwertiges Metallion oder ein Äquivalent eines zweiwertigen Metallions der Gruppen Ia, IIa, IIb, IVa oder VIIb des Periodensystems steht;

14.08.99

R¹ für OH oder NR⁴R⁵ steht, wobei R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für H oder C₁-C₆-Alkyl stehen;

R² für H oder eine Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppe steht, wobei diese Gruppe 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C₁-C₆-Alkyl, OH, O-C₁-C₆-Alkyl, Halogen und CF₃; und

R³ für COOM, SO₂M, COR⁴, CONR⁴R⁵ oder COOR⁴ steht, wobei M, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen oder, wenn R² für Aryl steht, das gegebenenfalls wie oben angegeben substituiert sein kann, R³ auch für H steht,

und die Salze davon.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besitzen die nachfolgend aufgeführten Ausdrücke folgende Bedeutungen:

Alkyl steht für geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen, die vorzugsweise 1 - 6, insbesondere 1 - 4 Kohlenstoffatome aufweisen. Beispiele für Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, t-Butyl, n-Hexyl etc.

Entsprechendes gilt für die Alkylgruppen in O-Alkyl.

Alkenyl steht für geradkettige oder verzweigte Alkenylgruppen, die vorzugsweise 3 - 8 Kohlenstoffatome, insbesondere 3 - 6 Kohlenstoffatome aufweisen. Eine bevorzugte Alkenylgruppe ist die Allylgruppe.

Cycloalkyl steht insbesondere für C₃-C₆-Cycloalkyl, wobei Cyclopentyl und Cyclohexyl besonders bevorzugt sind.

Aryl (auch in Aralkyl) steht vorzugsweise für Phenyl oder Naphthyl. Wenn der Arylrest für eine Phenylgruppe steht und substituiert ist, so weist er vorzugsweise zwei Substituenten auf. Diese sind insbesondere in 2- und/oder 4-Stellung vorhanden.

Halogen steht für F, Cl, Br und I, vorzugsweise für Cl und Br.

M steht vorzugsweise für ein Ammonium-, Alkalimetall- oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetall- oder Zinkions. Geeignete Alkalimetallionen sind insbesondere Natrium- und Kaliumionen, geeignete Erdalkalimetallionen sind vor allem Magnesium- und Calciumionen.

R¹ steht vorzugsweise für eine Hydroxy- oder Aminogruppe.

R² steht vorzugsweise für ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl- oder Arylgruppe, die wie oben substituiert sein kann. Vorzugsweise weist sie einen oder zwei Hydroxy- und/oder Alkoxy-substituenten auf.

R^3 steht vorzugsweise entweder für COOM oder COOR⁴ (M und R⁴ besitzen die oben angegebenen Bedeutungen) oder, wenn R² für Aryl steht, das wie oben angegeben substituiert sein kann, auch für ein Wasserstoffatom.

Eine bevorzugte Ausführungsform sind Verbindungen der Formel (I),
worin

M für ein Alkalimetallion oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetall-
oder Zinkions steht;

R¹ für eine Hydroxy- oder Aminogruppe steht;

R² für H oder Alkyl steht; und

R³ für COOM oder COOR⁴ steht, wobei M für H, ein Alkalimetallion oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetallions steht und R⁴ für C₁-C₆-Alkyl steht.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform sind Verbindungen der Formel (I),
worin

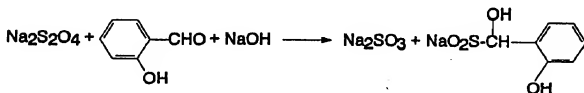
M für ein Alkalimetallion oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetall-
oder Zinkions steht;

R¹ für eine Hydroxy- oder Aminogruppe steht;

R² für gegebenenfalls wie oben angegeben substituiertes Aryl, insbesondere für Hydroxyphenyl oder C₁-C₄-Alkoxyphenyl, steht; und

R³ für ein Wasserstoffatom steht.

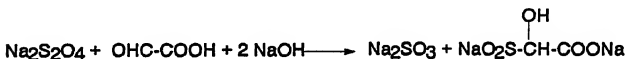
Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen erfolgt ausgehend von Dithionitsalzen. Zweckmäßigerweise verwendet man ein Salz mit einem Kation, das auch in den Sulfinsäureverbindungen erwünscht ist. Die Dithionitsalze werden durch Herstellung derjenigen Verbindungen, bei denen R² einen gegebenenfalls substituierten Arylrest und R³ für ein Wasserstoffatom steht, mit dem entsprechenden aromatischen Aldehyd umgesetzt. Diese Umsetzung läßt sich am Beispiel von Natriumdithionit und 2-Hydroxybenzaldehyd durch folgende Reaktionsgleichung veranschaulichen:



Die Herstellung aller anderen Verbindungen der Formel (I) erfolgt durch Umsetzung der Dithionitsalze mit der entsprechenden 1,2-Dicarbo-

14.08.09.98

- nylverbindung bzw. einem Sulfonsäureäquivalent davon. Als 1,2-Dicarbo-
nylverbindung verwendet man insbesondere Glyoxylsäure oder die ent-
sprechenden Ketoverbindungen sowie deren Ester. Die Umsetzung läßt
sich anhand der nachfolgenden Reaktionsgleichung am Beispiel von
5 Natriumdithionit und Glyoxylsäure veranschaulichen:



- Die Umsetzung erfolgt im allgemeinen in wäßrigem Medium in Anwesenheit
einer Base. Das wäßrige Medium kann auch wasserlösliche organische Lö-
sungsmittel umfassen, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol etc. Als Ba-
sen sind insbesondere Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide brauchbar.
10 Im allgemeinen erfolgt die Umsetzung bei Umgebungstemperatur, Erhitzen
des Reaktionsgemisches ist in der Regel nicht erforderlich, weil die
Reaktion exotherm ist. Das gewünschte Produkt fällt im allgemeinen aus
dem Reaktionsgemisch aus oder kann durch Zugabe polarer, wasserlösli-
cher organischer Lösungsmittel, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol,
15 Aceton etc., ausgefällt werden. Das erhaltene Produkt liegt in Form
des Salzes vor, das gewünschtenfalls durch Ansäuern oder Behandlung
mit einem sauren Ionenaustauscher in die freie Sulfinsäure überführt
werden kann.

- 20 Außerdem fällt das Produkt im allgemeinen im Gemisch mit dem entspre-
chenden Metallsulfit an. In vielen Fällen enthält das Gemisch auch die
entsprechende Sulfonsäure sowie Kristallwasser. Die erfindungsgemäßen
Verbindungen können von den begleitenden Bestandteilen in üblicher
Weise abgetrennt werden, beispielsweise durch Umkristallisation aus
25 Wasser oder wäßrigem Alkohol.

- Für die Anwendung in der Praxis ist es nicht erforderlich, die beglei-
tenden Bestandteile abzutrennen. Es hat sich vielmehr gezeigt, daß die
Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen durch diese begleitenden
30 Bestandteile sogar noch gesteigert wird. Gegenstand der Erfindung sind
daher auch die entsprechenden Gemische mit den erwähnten Bestandtei-
len. Das Metallsulfit kann dabei in einem Anteil bis zu 40 % und die
Sulfonsäure in einem Anteil bis zu 60 % enthalten sein. Der Wasserge-
halt kann bis zu 30 % betragen.

- 35 Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind Reduktionsmittel, deren redu-
zierende Wirkung derjenigen der Formaldehydsulfoxylate vergleichbar
ist. Sie besitzen aber den Vorteil, vor, während und nach der Anwen-
dung keinen Formaldehyd abzuspalten. Die erfindungsgemäßen Verbindun-

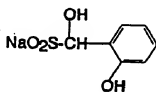
H. 08. 08. 98

- gen finden daher bevorzugt auf solchen Gebieten Anwendung, bei denen die Entwicklung von Formaldehyd unerwünscht ist. Beispielsweise sind sie als Reduktionsmittel im Textildruck, insbesondere im Textilätzdruck, in der Textibleiche oder der Küpfenfärbung, oder als Reduktionsmittel zum Bleichen von Mineralstoffen, wie Kaolin etc., und Fasern, beispielsweise Zellulosefasern, brauchbar. Vorzugsweise werden sie jedoch als Co-Katalysator in der Emulsionspolymerisation zusammen mit peroxidischen Initiatoren eingesetzt, um die Durchführung der Polymerisation bei niedrigerer Temperatur zu ermöglichen. Gewünschtenfalls können die Sulfinsäuren zu diesem Zweck auch zusammen mit oxidierbaren Metallionen, wie Fe^{2+} , Mn^{2+} etc., eingesetzt werden. Zweckmäßigerweise verwendet man diese Metallionen dann als Gegenionen zu den Sulfinsäureverbindungen, d.h. $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, Mn^{2+} etc.
- 15 Zur Anwendung werden die erfindungsgemäßen Verbindungen im allgemeinen zusammen mit üblichen Zusatz- und Hilfsstoffen formuliert. Eine besondere Beschränkung in dieser Hinsicht besteht nicht, es dürfen lediglich keine reduzierbaren Verbindungen herangezogen werden.

- 20 Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie zu beschränken. Die in den Beispielen vorhandenen Reinheitsangaben beziehen sich auf das angefallene kristallwasserhaltige Produkt, d.h. die Reinheit ist erheblich höher, wenn der Anteil des Kristallwassers berücksichtigt wird.

Beispiel 1

2-Hydroxyphenyl-hydroxymethylsulfinsäure, Natriumsalz



- 40 Zu einer wässrigen Lösung von 90 g handelsüblichen Natriumhydrosulfit (Natriumdithionit) gab man 50 ml 2-Hydroxybenzaldehyd und 45 g 50%ige Natronlauge. Nach Beendigung der exothermen Reaktion wurde das entstandene Rohprodukt mit Methanol abgetrennt und aus Methanol-Ethanol-Wasser-Gemisch umkristallisiert. Das 2-Hydroxyphenyl-hydroxymethylsulfinsäure, Natriumsalz entstand mit einer Reinheit von 75,8%. Die Bestimmung des Sulfinsäuregehaltes erfolgte mittels Iodometrie. Die
- 45 IR-spektroskopischen Daten (T=Transmission) lauten wie folgt:

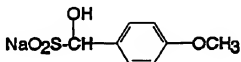
3551.97 cm^{-1} (28.51 %T); 3175.96 cm^{-1} (19.45 %T); 2915.51 cm^{-1} (29.95 %T); 2747.10 cm^{-1} (34.58 %T); 1899.95 cm^{-1} (61.96 %T); 1682.34 cm^{-1} (44.77 %T); 1641.40 cm^{-1} (38.98 %T); 1594.46 cm^{-1} (32.49 %T); 1505.02 cm^{-1} (42.21 %T); 1455.65 cm^{-1} (17.74 %T); 1387.05 cm^{-1} (27.73 %T); 1330.41 cm^{-1} (40.37 %T); 1280.09 cm^{-1} (30.89 %T); 1244.74 cm^{-1} (23.14 %T); 1200.40 cm^{-1} (31.90 %T); 1155.73 cm^{-1} (30.12 %T); 1111.53 cm^{-1} (29.83 %T); 1098.58 cm^{-1} (32.10 %T); 1072.68 cm^{-1} (28.14 %T); 1030.15 cm^{-1} (16.57 %T); 995.68 cm^{-1} (16.40 %T); 957.46 cm^{-1} (16.83 %T); 872.69 cm^{-1} (43.53 %T); 846.84 cm^{-1} (42.51 %T); 801.62 cm^{-1} (40.51 %T); 762.15 cm^{-1} (28.82 %T); 744.61 cm^{-1} (21.25 %T); 659.92 cm^{-1} (26.13 %T); 629.31 cm^{-1} (30.85 %T); 588.96 cm^{-1} (26.78 %T); 561.45 cm^{-1} (41.13 %T); 496.95 cm^{-1} (30.36 %T).

15

Beispiel 2

4-Methoxyphenyl-hydroxymethylsulfinsäure, Natriumsalz

20



25

Zu 90 g handelsüblichen Natriumhydrosulfits in wässriger Lösung gab man 63 g 4-Methoxybenzaldehyd und 45 g 50%ige wässrige Natronlauge. Durch Einengen der entstandenen Lösung fiel das Rohprodukt aus. Das Natriumsalz der Sulfinsäure erhielt man durch Kristallisation aus Methanol-Ethanol-Wasser-Gemisch mit einer Reinheit von 68%. Als Nebenbestandteil war das Natriumsalz der entsprechenden Sulfonsäure enthalten.

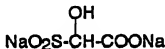
30

35

Beispiel 3

2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure, Dinatriumsalz

40



45

Die Umsetzung von 358 g handelsüblichen Natriumhydrosulfits in 800 ml Wasser mit 268 g 50 %-iger Glyoxylsäure und 285 g 50%iger Natronlauge ergab das 2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure, Dinatriumsalz mit einer Ausbeute von 95%. Das feste Rohprodukt enthielt 43% Sulfinsäure (ohne

11.08.09.98

Hydratwasser). Durch Kristallisation aus Methanol-Ethanol-Wasser-Gemisch erhielt man das Hydrat der Sulfinssäure in schönen Kristallen. Die Bestimmung der schwefelhaltigen Bestandteile erfolgte durch Iodometrie. Die Sulfinssäure zeigt mit Indanthrenpapier eine Reaktion bei ca. 75°C.

Das IR-Spektrum zeigt folgende Peaks:

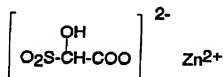
3588.57 cm⁻¹ (6.21 %T); 3485.05 cm⁻¹ (1.37 %T); 3339.44 cm⁻¹ (1.75 %T); 2905.13 cm⁻¹ (38.46 %T); 2794.17 cm⁻¹ (42.39 %T); 2189.93 cm⁻¹ (54.06 %T); 1662.54 cm⁻¹ (7.35 %T); 1613.92 cm⁻¹ (0.67 %T); 1417.54 cm⁻¹ (7.34 %T); 1388.03 cm⁻¹ (8.65 %T); 1248.31 cm⁻¹ (3.95 %T); 1185.34 cm⁻¹ (30.75 %T); 1153.96 cm⁻¹ (20.95 %T); 1103.16 cm⁻¹ (5.58 %T); 1027.04 cm⁻¹ (2.61 %T); 968.33 cm⁻¹ (1.77 %T); 938.07 cm⁻¹ (26.60 %T); 847.72 cm⁻¹ (23.10 %T); 717.14 cm⁻¹ (10.46 %T); 645.46 cm⁻¹ (14.88 %T); 541.36 cm⁻¹ (9.25 %T); 491.77 cm⁻¹ (11.95 %T); 445.88 cm⁻¹ (19.23 %T).

¹³C-Kernresonanz-Spektrum (63MHz):

δ (ppm): 93,8 (s); 177,7 (s)

Beispiel 4

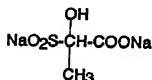
2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure, Zinksalz



Durch die Umsetzung von 33 g Zn-Staub in wässrigen Medium mit Schwefeldioxid erhielt man Zinkdithionit. Dieses wurde in situ mit 136 g 50%iger Glyoxylsäure umgesetzt. Nach Beendigung der exothermen Reaktion wurden 75 g ZnO zugegeben. Das im Filtrat enthaltene Rohprodukt wurde mit Methanol ausgefällt und setzte sich zusammen aus 20% Sulfin- und 48% Sulfonsäure (Iodometrische Bestimmung).

Beispiel 5

2-Hydroxy-2-Sulfinatopropionsäure, Dinatriumsalz



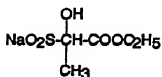
Ausgehend von 89 g handelsüblichem Natriumhydrosulfit in Wasser erhielt man das Rohprodukt durch Umsetzung mit 40 g Brenztraubensäure und ca. 78 g 50%ige Natronlauge. Das Rohprodukt enthielt 40% Sulfinsäure und wurde aus Methanol-Ethanol-Wasser-Gemisch umkristallisiert. Der Gehalt wurde iodometrisch bestimmt. Als Nebenbestandteil enthalten ist das entsprechende Sulfonsäure, Dinatriumsalz.

Die gefundene IR-spektroskopischen Signale lauten wie folgt:

3484.66 cm^{-1} (6.25 %T); 2995.53 cm^{-1} (26.51 %T); 2758.93 cm^{-1} (32.54 %T); 1592.63 cm^{-1} (0.62 %T); 1456.02 cm^{-1} (16.06 %T); 1436.19 cm^{-1} (17.02 %T); 1397.00 cm^{-1} (4.77 %T); 1367.01 cm^{-1} (7.14 %T); 1190.80 cm^{-1} (2.49 %T); 1038.50 cm^{-1} (0.70 %T); 981.07 cm^{-1} (1.42 %T); 943.83 cm^{-1} (7.90 %T); 857.07 cm^{-1} (20.25 %T); 804.64 cm^{-1} (32.86 %T); 790.68 cm^{-1} (34.62 %T); 710.08 cm^{-1} (30.79 %T); 659.00 cm^{-1} (11.96 %T); 628.53 cm^{-1} (9.93 %T); 558.19 cm^{-1} (26.14 %T); 522.56 cm^{-1} (16.21 %T); 497.03 cm^{-1} (15.70 %T); 431.34 cm^{-1} (28.83 %T).

Beispiel 6

2-Hydroxy-2-sulfinatopropionsäureethylester, Natriumsalz



Nach Umsetzung von 90 g handelsüblichem Natriumhydrosulfit in wässriger Lösung mit 60 g Brenztraubensäureethylester und 39 g 50%iger Natronlauge fiel während der exothermen Reaktion das 2-Hydroxy-2-sulfinatopropionsäureethylester, Natriumsalz als Hydrat aus. Das abgetrennte und getrocknete Rohprodukt enthält 79% Sulfinsäure (ohne Kristallwasser gerechnet).

Die Gehaltsbestimmungen erfolgten mittels Iodometrie. Die IR-spektroskopischen Signale lassen sich wie folgt zusammenfassen:

3501.08 cm^{-1} (12.01 %T); 3328.38 cm^{-1} (16.14 %T); 3003.23 cm^{-1} (51.87 %T); 2986.52 cm^{-1} (45.03 %T); 2940.61 cm^{-1} (54.87 %T); 1733.45 cm^{-1} (7.42 %T); 1663.31 cm^{-1} (48.05 %T); 1469.00 cm^{-1} (32.01 %T); 1402.22 cm^{-1} (42.89 %T); 1367.58 cm^{-1} (40.81 %T); 1298.47 cm^{-1} (43.49 %T); 1262.97 cm^{-1} (26.65 %T); 1190.27 cm^{-1} (10.52 %T); 1105.86 cm^{-1} (10.94 %T); 1038.98 cm^{-1} (6.62 %T); 1012.00 cm^{-1} (30.53 %T); 985.42 cm^{-1} (9.37 %T); 948.69 cm^{-1} (28.55 %T); 860.86 cm^{-1} (56.24 %T); 801.55 cm^{-1} (61.53 %T); 685.30 cm^{-1} (51.65 %T); 658.49 cm^{-1} (51.18 %T); 590.17 cm^{-1} (34.18 %T); 523.55 cm^{-1} (34.88 %T); 471.89 cm^{-1} (41.25 %T); 425.61 cm^{-1} (59.75 %T).

17.08.09.98

Beispiel 7

Für den Textilätzdruck auf schwarzem Stoff wurde eine Druckpaste folgender Formulierung ausgewählt.

Grundrezeptur der Druckpaste:

- 5 ♦ 434 g Wasser
- ♦ 100 g Pottasche
- ♦ 6 g Verdickungsmittel KL 100 (carboxymethylierte Stärke)
- ♦ 40 g Lameprint IND8 (Guarether + Stärkeether)
- ♦ 14 g Glycerin
- 10 ♦ 6 g Printogen (selbstemulgierbares Mineralöl)

600 g Grundrezeptur

- 15 Zu dieser Grundrezeptur wurde nun das formaldehydfreie Reduktionsmittel entsprechend Beispiel 3 bzw. Natriumformaldehydsulfoxylat für die Vergleichsmischung gegeben.

20

25

Mischung 1	Vergleichs- mischung
600 g Grundrezeptur 213 g 2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure, Dinatriumsalz entsprechend Beispiel 3 (Rohprodukt)	600 g Grundrezeptur 107 g Natriumformaldehydsulfoxylat

30

35

Die so hergestellten Mischungen wurden dann auf den schwarzen Stoff nebeneinander aufgebracht und im Trockenschrank getrocknet. Anschließend wurde der Stoff bei 102°C 10 Minuten gedämpft. Hierbei erfolgte die Reduktion des Farbstoffes. Durch gründliches Auswaschen des Stoffes wurden Reste von Verdickungsmittel und anderen Chemikalien entfernt und der ungefärbte Stoff zeigte sich an den Stellen, wo zuvor das Reduktionsmittel aufgetragen wurde.

40

Es ist ersichtlich, daß der Ätzdruck gut funktioniert hat. Das Auswaschen der Zubereitungen machte keinerlei Probleme. 2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure, Dinatriumsalz kann somit nach der gängigen Technologie im Textilätzdruck eingesetzt werden. Die Ergebnisse der Ätzdrucke sind in Tabelle 1 zusammengefaßt:

Tabelle 1:

Weißgrad R457	Mischung 1	Vergleichs- mischung
1. Messung	69,55	71,40
2. Messung	70,24	70,73
1. Gelbwert	9,83	8,91
2. Gelbwert	9,57	9,05

Beispiel 8

Bleichung von Kaolin

Die Ausgangskonzentration des Kaolins betrug 250 g/l. Die Slurry hatte einen pH-Wert von 6,5. Nachdem die Kaolinsuspension mit einem Rührer 30 Minuten homogenisiert worden war, wurde der pH-Wert mit halbkonzentrierter Schwefelsäure auf 2,5 eingestellt.

Die Zugabe von 2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure, Dinatriumsalz entsprechend Beispiel 3 und Natriumformaldehydsulfoxylat erfolgte als 10%-ige Lösung und wurde auf den Feststoffgehalt der Kaolinsuspension bezogen (siehe Tabelle 2).

Reaktionsbedingungen:

Temperatur: Raumtemperatur

pH-Wert: 2,5

Umsetzungsdauer: 2 Stunden

11.08.09.98

Tabelle 2:

Kaolintyp	Einsatzmenge [%etro]	Ausgangs- weiße [%] R 457	Endweiße [%] R 457	Farbton	Sättigung
A	0,45 2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure, Dinatriumsalz entsprechend Beispiel 3	73,4	76,8	1,51	0,46
A	0,3 Natriumformaldehydsulfoxylat	73,4	74,5	1,59	0,61
B*	0,3 2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure, Dinatriumsalz entsprechend Beispiel 3	79,5	82,5	1,02	0,34
B	0,3 Natriumformaldehydsulfoxylat	79,5	79,7	1,34	0,46

* Es wurde Natriumpyrophosphat als Komplexbildner zugesetzt

Die Zubereitung mit 2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure, Dinatriumsalz zeigt gute Ergebnisse in der Kaolinbleiche. Im Vergleich zu Natriumformaldehydsulfoxylat reagierte die Zubereitung mit Hydroxyacetylsulfonsäure, Dinatriumsalz 3-4 mal schneller. Der Einsatz in der Mineralbleiche - insbesondere bei Kaolin - ist nach der gängigen Technologie möglich.

Beispiel 9 (Vergleichsbeispiel)

400 g Wasser, 286 g einer 10%-igen wässrigen Lösung von Airvol 205 (Polyvinylalkohol zu 88 % hydrolysiert; DP = 500; hergestellt von Air Products and Chemicals, Inc.), 286 g einer 10%-igen wässrigen Lösung von Airvol 107 (Polyvinylalkohol zu 98 % hydrolysiert; DP = 500; hergestellt von Air Products and Chemicals, Inc.) und 47 g Igepal CO-887 (Nichtionisches Tensid, hergestellt von Rhone-Poulenc, Inc.; 70 %-ige wässrige Lösung von Igepal CO-880 enthält ca. 30 mol Ethylenoxid) wur-

H 05.09.99

den in einen 3,8 Liter fassenden Druckreaktor gegeben und mit 4,8 g einer 1%-igen wässrigen Eisen (II)-sulfatlösung vermischt. Die Reaktionsmischung wurde mit 1,75 g einer 50%-igen Phosphorsäurelösung auf pH 3,3 eingestellt. Anschließend wurden 1710 g Vinylacetat-Monomer zudosiert. Die Reaktionsmischung wurde bei 900 U/min gerührt und auf 35°C erwärmt. Im Folgenden wurden 200 g gasförmiges Ethylen mit einem Druck bis zu 20,4 atm eingeleitet. Im Weiteren wurden 5,7 g einer 10%-igen wässrigen Lösung von Isoascorbinsäure (pH = 4) folgender Zusammensetzung:

270 g Wasser
30 g Isoascorbinsäure
0,8 g 29%-ige Ammoniumhydroxidlösung,
zugegeben. Die Polymerisation wurde mit insgesamt 10 g einer 0,65%-igen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung folgender Zusammensetzung:
589 g deionisiertes Wasser
11,1 g 35%-iges Wasserstoffperoxid,
initiiert.

Nach der Initiierung der Polymerisation wurden die verbleibenden 295,1 g der Ammonium-Isoascorbat/Isoascorbinsäure-Lösung innerhalb von 4 Stunden zudosiert. Durch die Zugabe der restlichen 590,1 g 0,65%-iger Wasserstoffperoxidlösung wurde die Polymerisation so gesteuert, daß sich die Reaktionsmischung während eines Zeitraumes von 1 Stunde von 35°C auf 55°C erwärmte und daß die Reaktionsmischung anschließend während 3 Stunden auf 55°C gehalten werden konnte. Nach der Gesamtpolymerisation von 4 Stunden betrug der Gehalt an freiem Vinylacetat-Monomer noch 1,5%.

Das Reaktionsgemisch wurde auf 35°C abgekühlt und zur Entgasung von überschüssigem Ethylen in einen drucklosen Reaktor überführt. Das in der Emulsion verbliebene freie Vinylacetatmonomer wurde durch die Zugabe von 20 g einer 10%-igen wässrigen Isoascorbinsäurelösung und einer 3,5%-igen Wasserstoffperoxidlösung nachpolymerisiert und dadurch auf einen Endgehalt unter 0,5% freies Vinylacetat-Monomer gedrückt. Der pH-Wert der Polymeremulsion wurde mit einer 14 %-igen wässrigen Ammoniumhydroxidlösung auf den gewünschten pH-Wert (siehe Tabelle 3) eingestellt. Die physikalischen Eigenschaften der Polymeremulsion (Latex) sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Beispiel 10 (Vergleichsbeispiel)

Die Emulsionspolymerisation entsprechend Beispiel 9 wurde wiederholt, und statt der Ammonium-Isoascorbat/Isoascorbinsäure wurde eine wässrige Lösung, bestehend aus 270 g Wasser und 22,1 g Natriumformaldehydsulfoxylat, verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammenfaßt.

Beispiel 11 (Co-Katalysator in der Emulsionspolymerisation)

Die Emulsionspolymerisation entsprechend Beispiel 9 wurde wiederholt, und statt der Ammonium-Isoascorbat/Isoascorbinsäure wurde eine wäßrige Lösung, bestehend aus 270 g Wasser und 33 g Reduktionsmittel gemäß Beispiel 3 (Rohprodukt), verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammenfaßt.

Tabelle 3

Parameter der erhaltenen Latices	Beispiel 9 (Vergleich)	Beispiel 10 (Vergleich)	Beispiel 11 (Erfindung)
Aussehen	leicht gelblich	milchig weiß	milchig weiß
Feststoffgehalt [%]	62,1	63,4	63,2
pH-Wert	6,5	6,0	6,2
Viskosität [Pa · s] (60 U/min; 25°C)	440	380	560
Tg (Polymer) [°C]	+5	+4	+7
freies Formaldehyd [ppm]	-	130	-

Beispiel 12

Holzschliffbleiche

Bedingungen bei der Holzschliffbleiche:

Stoffdichte: 5,4 %

Bleichtemperatur: 75°C

Bleichmittelzugabe: 0,2 / 0,4 / 0,6 / 0,8 / 1,0 % Bleichmittel atro (bez. auf Trockengewicht)

Bleichdauer: 30 Minuten

Zur Bleiche wurden jeweils 100g Holzschliff in Polyethylen-Beutel eingewogen. Für die Bleichmittelzugabe wurden wäßrige Lösungen hergestellt (1 ml dieser Lösungen enthielt je 0,2 % Bleichmittel atro). Nach dem Zupipettieren der Bleichmittellösung wurden die Beutel sofort verknotet, die Durchmischung erfolgte durch Kneten der geschlossenen Beutel. Die Bleichtemperatur wurde mit einem Thermostat (Wasserbad) geregelt.

Nach der erforderlichen Bleichdauer wurde der Stoffbrei in Maßbecher überführt und der pH-Wert nach der Bleiche gemessen. Anschließend wurde mit Leitungswasser auf 300 ml aufgefüllt und durch Umrühren der

Stoffbrei homogenisiert. Die Blattbildung wurde mit Hilfe eines üblichen Nutschen-Blattbildners unter Verwendung des gesamten Stoffbreis durchgeführt. Die erhaltenen Blätter wurden im Blattbildner 12 Minuten lang vakuumgetrocknet.

Von allen gebildeten Blättern wurde mit einem Weißgradmeßgerät (Elrepho 2000 von Datacolor) der Weißgrad R457 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4

Bleichmittel	Bleichmittemenge [%atro]	pH-Wert Anfang	pH-Wert Ende	Weiße	Weißgradgewinn ¹⁾
Natriumformaldehydsulfoxylat	0,0	6,4	6,3	65,1	-
	0,2	6,4	6,2	66,6	1,5
	0,4	6,4	6,2	66,9	1,8
	0,6	6,4	6,2	67,0	1,9
	0,8	6,4	6,2	67,3	2,2
	1,0	6,4	6,2	67,7	2,6
2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure, Dinatriumsalz entsprechend Beispiel 3	0,0	6,5	6,4	65,7	-
	0,2	6,5	6,4	66,7	1,0
	0,4	6,5	6,5	67,2	1,5
	0,6	6,5	6,6	67,6	1,9
	0,8	6,5	6,6	68,0	2,3
	1,0	6,5	6,7	68,1	2,4

1) gegenüber unbehandeltem Holzschliff

Beispiel 13

Deinkstoffbleiche

Bedingungen bei der Deinkstoffbleiche:

Stoffdichte: 7,4 %

Bleichtemperatur: 75°C

Bleichmittelzugabe: 0,2 / 0,4 / 0,6 / 0,8 / 1,0 % Bleichmittel atro

Bleichdauer: 60 Minuten

11.05.09.99

Zur Bleiche wurden jeweils 70g Deinktstoff in Polyethylen-Beutel eingewogen. Für die Bleichmittelzugabe wurden wäßrige Lösungen hergestellt (1 ml dieser Lösungen enthielt je 0,2 % Bleichmittel atro). Nach dem Zupipettieren der Bleichmittellösung wurden die Beutel sofort verknötet, die Durchmischung erfolgte durch Kneten der geschlossenen Beutel. Die Bleichtemperatur wurde mit einem Thermostat (Wasserbad) geregelt.

Nach der erforderlichen Bleichdauer wurde der Stoffbrei in Meßbecher überführt und der pH-Wert nach der Bleiche gemessen. Anschließend wurde mit Leitungswasser auf 300 ml aufgefüllt und durch Umrühren der Stoffbrei homogenisiert. Die Blattbildung wurde mit Hilfe eines üblichen Nutschen-Blattbildners unter Verwendung des gesamten Stoffbreis durchgeführt. Die erhaltenen Blätter wurden im Blattbildner 15 Minuten lang vakuumgetrocknet.

Von allen gebildeten Blättern wurde mit einem Weißgradmeßgerät (Elepho 2000 von Datacolor) der Weißgrad R457 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5

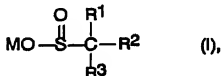
Bleichmittel	Bleichmit- telmenge [%atro]	pH-Wert Anfang	pH-Wert Ende	Weiß	Weißgrad- gewinn ¹⁾
Natrium- formalde- hyd- sulfoxylat	0,0	7,2	7,2	64,5	-
	0,2	7,2	7,2	65,9	1,4
	0,4	7,2	7,3	66,3	1,8
	0,6	7,2	7,3	66,9	2,4
	0,8	7,2	7,3	66,9	2,4
	1,0	7,2	7,4	67,0	2,5
2-Hydroxy- 2-sulfina- toessig- säure, Di- natrium- salz entspre- chend Beispiel 3	0,0	7,2	7,2	64,5	-
	0,2	7,2	7,4	64,9	0,4
	0,4	7,2	7,4	66,0	1,5
	0,6	7,2	7,4	66,2	1,7
	0,8	7,2	7,5	66,5	2,0
	1,0	7,2	7,5	66,3	1,8

1) gegenüber unbehandeltem Deinktstoff

11.05.98

Patentansprüche

1. Sulfinssäureverbindungen der allgemeinen Formel (I)



worin

- M für ein Wasserstoffatom, ein Ammoniumion, ein einwertiges Metallion oder ein Äquivalent eines zweiwertigen Metallions der Gruppen Ia, IIa, IIb, IVa oder VIIb des Periodensystems steht; für OH oder NR^4R^5 steht, wobei R^4 und R^5 unabhängig voneinander für H oder $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl stehen;
- R^2 für H oder eine Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppe steht, wobei diese Gruppe 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl, OH, $\text{O-C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl, Halogen und CF_3 ; und
- R^3 für COOM , SO_3M , COR^4 , CONR^4R^5 oder COOR^4 , wobei M, R^4 und R^5 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, oder, wenn R^2 für Aryl steht, das gegebenenfalls wie oben angegeben substituiert sein kann, auch für H steht,

und die Salze davon.

2. Sulfinssäureverbindungen nach Anspruch 1 der Formel (I),

worin

- M für ein Ammonium- oder Alkalimetallion oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetall- oder Zinkions steht.

3. Sulfinssäureverbindungen nach Anspruch 1 oder 2 der Formel (I),

worin

- R^1 für OH oder NH_2 steht.

4. Sulfinssäureverbindungen nach Anspruch 1 der Formel (I),

worin

- R^2 für ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl- oder Arylgruppe steht, die einen oder zwei Hydroxy- oder Alkoxy substituenten aufweisen kann.

5. Sulfinssäureverbindungen nach Anspruch 1 der Formel (I),

worin

- R^3 für COOM oder COOR^4 steht, wobei M und R^4 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen.

11.08.09.99

6. Sulfinsäureverbindungen nach Anspruch 1 der Formel (I),
worin

M für ein Alkalimetallion oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetall- oder Zinkions steht;

5 R¹ für OH oder NH₂ steht;

R² für H oder Alkyl steht; und

R³ für COOM oder COOR⁴ steht, wobei M die angegebenen Bedeutungen besitzt und R⁴ für H oder C₁-C₆-Alkyl steht.

- 10 7. Sulfinsäureverbindungen nach Anspruch 4 der Formel (I),
worin

R² für Aryl steht, das ein oder zwei Hydroxy- oder Alkoxysubstituenten aufweisen kann; und

R³ für H steht.

15

8. Sulfinsäureverbindungen nach Anspruch 7 der Formel (I),
worin

R² für Hydroxyphenyl oder C₁-C₄-Alkoxyphenyl steht.

- 20 9. Sulfinsäureverbindungen nach Anspruch 1 der Formel (I),
worin

M für ein Alkalimetallion oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetall- oder Zinkions steht;

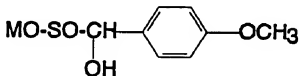
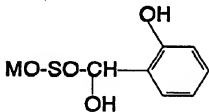
R¹ für OH oder NH₂ steht;

25 R² für Hydroxyphenyl oder C₁-C₄-Alkoxyphenyl steht; und

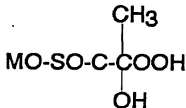
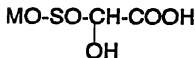
R³ für ein Wasserstoffatom steht.

10. Verbindungen der Formeln (M = Na, K, Mg, Ca, Zn):

30

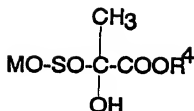


40



45

11.05.98

(R⁴ = CH₃, C₂H₅).

11. Gemisch einer Sulfinssäureverbindung nach einem der Ansprüche 1 - 10 mit der der Sulfinssäureverbindung entsprechenden Sulfonsäure bzw. dem Salz davon und gegebenenfalls mit dem entsprechenden Sulfid.

12. Gemisch nach Anspruch 11 folgender Zusammensetzung:

Verbindung der Formel (I)	20-99 Gew.-%
Sulfonsäure entsprechend der Verbindung der Formel (I)	0-60 Gew.-%
M ₂ SO ₃	0-40 Gew.-%

13. Gemisch nach Anspruch 12 folgender Zusammensetzung:

2-Hydroxyphenyl-hydroxymethylsulfinssäure, Natriumsalz:	61-98 Gew.-%
2-Hydroxyphenyl-hydroxymethylsulfonsäure, Natriumsalz:	2-15 Gew.-%
Natriumsulfid:	0-37 Gew.-%

14. Gemisch nach Anspruch 12 folgender Zusammensetzung:

4-Methoxyphenyl-hydroxymethylsulfinssäure, Natriumsalz:	60-98 Gew.-%
4-Methoxyphenyl-hydroxymethylsulfonsäure, Natriumsalz:	2-15 Gew.-%
Natriumsulfid:	0-38 Gew.-%

15. Gemisch nach Anspruch 12 folgender Zusammensetzung:

2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure, Dinatriumsalz:	40-73 Gew.-%
2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure, Dinatriumsalz:	2-7 Gew.-%
Natriumsulfid:	0-33 Gew.-%
Wasser:	5-30 Gew.-%

M 00.00.00

16. Gemisch nach Anspruch 12 folgender Zusammensetzung:

2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure, Zinksalz:	20-70 Gew.-%
2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure, Zinksalz:	5-60 Gew.-%
Wasser:	5-30 Gew.-%

17. Gemisch nach Anspruch 12 folgender Zusammensetzung:

2-Hydroxy-2-sulfinatopropionsäure, Dinatriumsalz:	38-70 Gew.-%
2-Hydroxy-2-sulfonatopropionsäure, Dinatriumsalz:	5-30 Gew.-%
Natriumsulfit:	0-33 Gew.-%
Wasser:	5-30 Gew.-%

18. Gemisch nach Anspruch 12 folgender Zusammensetzung:

2-Hydroxy-2-sulfinatopropionsäureethylester, Natriumsalz:	60-80 Gew.-%
2-Hydroxy-2-sulfonatopropionsäureethylester, Natriumsalz:	0-5 Gew.-%
Natriumsulfit:	0-5 Gew.-%
Wasser:	5-20 Gew.-%

19. Zusammensetzung, enthaltend wenigstens eine Sulfinsäureverbindung nach einem der Ansprüche 1 - 10 oder wenigstens ein Gemisch nach einem der Ansprüche 11 - 18, zusammen mit üblichen Zusätzen und Hilfsstoffen.

20. Verwendung der Sulfinsäureverbindungen nach einem der Ansprüche 1 - 10 als Reduktionsmittel.

21. Verwendung nach Anspruch 20 als Co-Katalysator in der Emulsionspolymerisation oder Redoxkatalysatorsystem bei der Kunststoffherstellung.

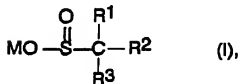
22. Verwendung nach Anspruch 20 als Reduktionsmittelkomponente für den Textildruck, in der Textilbleiche oder Küpfenfärbung oder als reduktives Bleichmittel für die Mineralveredelung oder Faserveredelung.

14.08.09.98

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft Sulfinsäureverbindungen der Formel
(I)

5



10

15 worin die Substituenten die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen besitzen.

Die erfindungsgemäßen Sulfinsäureverbindungen sind als Reduktionsmittel brauchbar, welche keinen Formaldehyd abspalten.